

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

#3

JCS25 U.S. PRO
09/448144
11/24/99

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masahiro SAITOU, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: SEPARATOR OF PROTON EXCHANGE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**.
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	10-334737	November 25, 1998

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
 - are submitted herewith
 - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak
Registration Number 24,913



Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 11/98)

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

81623685
JC525 U.S. PTO
09/446144
11/24/99


別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1998年11月25日

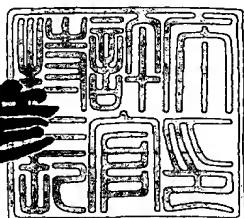
出願番号
Application Number: 平成10年特許願第334737号

出願人
Applicant(s): 株式会社東芝

1999年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3066049

【書類名】 特許願

【整理番号】 81A98Y0011

【提出日】 平成10年11月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池のセパレータおよびその製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝 京浜事業所内

【氏名】 齋藤 正弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内

【氏名】 齋藤 和夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝 京浜事業所内

【氏名】 松本 一秀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝 京浜事業所内

【氏名】 高橋 雅士

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝 京浜事業所内

【氏名】 伊藤 昌行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝
京浜事業所内

【氏名】 和田 国彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目4番地 株式会社東芝
京浜事業所内

【氏名】 高石 和年

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

【識別番号】 100078765

【弁理士】

【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】

【識別番号】 100078802

【弁理士】

【氏名又は名称】 関口 俊三

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 011899

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池のセパレータおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置されるアノード電極およびカソード電極とからなる単電池を複数個積層して構成される電池スタックであって、この電池スタック内にて前記単電池の間に介挿されて用いられる固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、前記セパレータは、セパレータ基材と、このセパレータ基材上に被覆されるコーティング層とから構成され、前記コーティング層は、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの2層以上からなる多層構造を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項2】 請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータ基材の材料は、ステンレス鋼、銅および銅合金、アルミおよびアルミ合金、チタンおよびチタン合金のなかのいずれか1種類またはその複合材料であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項3】 請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層をコーティング層の最外層に、耐食性層を前記低電気抵抗性層の下層に、耐剥離性層を前記低電気抵抗性層または前記耐食性層の下層に設けたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項4】 請求項3記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層の材料は、接触抵抗の低いNi、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂B、Si₃N₄のいずれか1種類または2種類以上の複合材料であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項5】 物理蒸着法、化学蒸着法、窒化物処理法、硼化物処理法、カーボナイジング法、鍍金法または溶射法のいずれか1種またはこれらの2種以上の複合プロセスを用いて、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの

2層以上からなるコーティング層をセパレータ基材上に形成することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項6】 請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、鍍金法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層の膜厚を0.1ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を0.1ミクロン以上とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項7】 請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、物理蒸着法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を1.0ミクロン以上、耐食性層の膜厚を1.0ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を1.0ミクロン以上とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項8】 請求項7記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層からなるコーティング層における結晶方位を、ミラー指数(200)または(002)の方位に配向することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項9】 請求項6または8記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、コーティング層中における気孔率を欠陥面積率で 5×10^0 %以下とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項10】 請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に形成されるコーティング層の材料として、前記セパレータ基材の電気抵抗より低い金属材料、セラミックス材料、サーメット材料またはこれらが複合した合金材料を用いることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項11】 請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を、電気的、機械的または化学的に除去した後、コーティング層を前記セパレータ基

材上に形成することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項12】 セパレータ基材上に、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなるコーティング層を被覆した固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを用い、前記コーティング層を電気的、機械的または化学的に除去して前記コーティング層と前記セパレータ基材とを個別回収して再利用することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項13】 請求項12記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、回収されたセパレータ基材を電気的、機械的または化学的に粉碎および溶解して、得られたセパレータ基材材料を再使用することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項14】 請求項5から13までのいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法により得られた固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子膜を電解質として用いた固体高分子電解質型燃料電池のセパレータおよびその製造方法に係り、特に、コンパクト化および軽量化を図ったセパレータおよび低コスト化を図ったセパレータの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤を電気化学的に反応させることにより、燃料のもつ化学的エネルギーを電気エネルギーに変換する装置である。

【0003】

燃料電池は、使用される電解質の種類により、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型および固体高分子電解質型などの各種が知られている。このなかでも、固体高分子電解質型燃料電池は、分子中にプロトン交換基を有する高分子樹脂膜

を飽和に含水させるとプロトン伝導性電解質として機能することを利用した燃料電池であり、比較的低温度域で作動して発電効率も優れているため、近年注目されている。

【0004】

図9は、固体高分子電解質型燃料電池の基本単位である単電池の構成を示す図である。

【0005】

図9に示すように、単電池1は、イオン導電性を有する固体高分子膜2と、この固体高分子膜2を挟んで配置されたアノード電極3およびカソード電極4とから構成される。そして、これらの各電極3、4の外側には、各電極3、4に反応ガスを供給するガス不透過性のガス供給溝を有するアノード電極側のセパレータ5およびカソード電極側のセパレータ6が配置される。

【0006】

イオン導電性を有する固体高分子膜2としては、たとえばプロトン交換膜であるパーフルオロカーボンスルホン酸（ナフィオンR：米国、デュポン社）が知られている。この固体高分子膜2は分子中に水素イオンの交換基を有しており、飽和含水することでイオン導電性電解質として機能するとともに、アノード電極3側から供給される燃料7とカソード電極4側から供給される酸化剤8とを分離する機能を有する。

【0007】

固体高分子膜2を挟んで一方に配置されるアノード電極3は、触媒層3aと多孔質カーボン平板3bとから形成される。また、アノード電極3と対向して配置されるカソード電極4は、触媒層4aと多孔質カーボン平板4bとから形成される。

【0008】

アノード電極側のセパレータ5は、セパレータ基材9と、このセパレータ基材9の両側面に配置され、燃料を供給する燃料供給溝10a、10bとから構成される。

【0009】

一方、カソード電極側のセパレータ6は、セパレータ基材11と、このセパレータ基材11の側面に配置され、カソード電極4と接する面側に配置され、酸化剤を供給する酸化剤供給溝12と、この酸化剤供給溝12と反対側に配置される燃料供給溝10とから構成される。

【0010】

以下に、この単電池1の原理を説明する。

【0011】

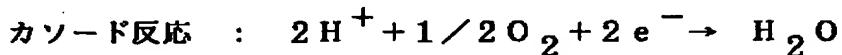
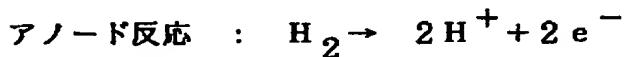
アノード電極3に燃料7を、カソード電極4に酸化剤8をそれぞれ供給すると、単電池1の一対の電極3、4間における電気化学反応により起電力が生じる。通常、燃料7として水素、酸化剤8として空気を用いる。

【0012】

アノード電極3に水素を供給すると、水素はアノード触媒層3aにおいて水素イオンと電子とに解離し、水素イオンは固体高分子膜2を通って、また、電子は外部回路を通ってカソード電極4にそれぞれ移動する。一方、カソード電極4に供給された空気中の酸素は、触媒層4aにおいて、水素イオンと電子とによりカソード反応を起こし、水を生成する。このとき、外部回路を通った電子は電流となり電力を供給することができる。即ち、アノード電極3とカソード電極4とでは、以下に示す反応が進行する。なお、生成した水は未反応ガスと共に電池外に排出される。

【0013】

【化1】



【0014】

このような単電池1においては、固体高分子膜2の含水量が少なくなるとイオン抵抗が高くなり、燃料7と酸化剤8との混合（クロスオーバ）が発生し、電池での発電が不可能となる。このため、固体高分子膜2は飽和含水としておくこと

が望ましい。

【0015】

また、発電によりアノード電極3で分離した水素イオンが固体高分子膜2を通り、カソード電極4に移動する時に水も一緒に移動する。このため、アノード電極3側では固体高分子膜2は乾燥傾向になる。また、供給される燃料7または空気に含まれる水蒸気が少ないと、それぞれの反応ガス入り口付近で固体高分子膜2は乾燥傾向になる。このため、予め加湿した燃料7および酸化剤8を供給することが一般的に行われている。

【0016】

ところで、単電池1の起電力は1V以下と低いため、通常、単電池1の上下側面に配置されたセパレータ5、6を介して、数十から数百枚の単電池1を積層して電池スタックを構成している。そして、この電池スタックには、発電に伴う電池スタックの昇温を制御するために、冷却板が数枚、電池毎に挿入されている。

【0017】

固体高分子電解質型燃料電池に適用されるセパレータ5、6は、各単電池1を分離する機能を持たせるために、反応ガスまたは冷却水等に対しては不透過性である必要があり、また一方において、セパレータ5、6は単電池1を積層化して電池スタックとし、電池として機能させるために、電気的には導電体である必要がある。通常、固体高分子電解質型燃料電池は70°Cから90°Cまでの比較的低温度で動作するが、この電池内部のセパレータ5、6は、70°Cから90°Cまでの温度における飽和蒸気圧に近い水蒸気を含んだ空気にさらされると同時に、電気化学反応にともなう電位差が生じる厳しい環境下にある。このため、セパレータ5、6には耐腐食性の材料を選択する必要がある。耐食性材料として、一般的にはステンレス等を用いるが、ステンレス等の材料をセパレータ5、6に適用した場合には、表面が酸化して不動態膜が形成されてしまうために電池の抵抗損失が大きくなり、発電効率が大きく低下してしまう。

【0018】

かつて1970年代の米国において、スペースシャトル用に開発された固体高

分子電解質型燃料電池のセパレータとして、優れた耐食性を有する貴金属であるニオブ等が用いられていた。しかしながら、貴金属系の材料は非常に高価であるとともに、重いという欠点を有していました。そこで、米国特許US-5521018に掲載されているように、カナダのバラード社は、セパレータとしてカーボン板を使用することで、電池スタックの軽量化およびコスト低減を図っている。

【0019】

図10は、カーボン板を用いた固体高分子電解質型燃料電池の電池スタックを示す図である。

【0020】

図10に示すように、電池スタック13は、外枠14内に単電池1を複数個配列した構造である。そして、この電池スタック13は、大きく反応ガスを反応させて発電を行う電池部15と、反応ガスを加湿するための加湿部16とから構成される。

【0021】

図11は、図10の電池部15における単電池1の構成を示す略図である。

【0022】

図11に示すように、電池部15に配置される単電池1は、イオン導電性を有する固体高分子膜2を挟んでアノード電極3およびカソード電極4が配置され、アノード電極3の外側に、冷却用セパレータ17が設けられ、この冷却用セパレータ17のさらに外側にアノード電極側のセパレータ5が設けらる。また、カソード電極4の外側に、カソード電極側のセパレータ6が設置される。

【0023】

冷却用セパレータ17は、反応に伴い生じる反応熱を冷却水に吸収させて、電池部15の加熱を防止するために設置される。

【0024】

図12は、カソード電極側に設置されたセパレータ6を示す平面図である。

【0025】

図12に示すように、セパレータ6は、カーボン板からなるほぼ正方形のセパレータ基材11を土台とし、このセパレータ基材11の一隅に、空気および燃料

ガスを導入する空気導入口18および燃料ガス導入口19が設けられている。そして、これらの導入口18、19と対向する側に、空気および燃料ガスを排出する空気排出口20および燃料ガス排出口21が設けられる。また、セパレータ基材11の他隅には、冷却水導入口22および冷却水排出口23が設けられている。そして、このセパレータ基材11上には、空気を反応面に導くためにサーペンタイン状の空気溝24が形成され、この空気溝24は、空気導入口18および空気排出口20に連結している。

【0026】

空気溝24は比較的柔らかいカーボン板であるセパレータ基材11にプレス加工を施すことにより作製される。なお、ここでは図示しないが、アノード電極側のセパレータ5および冷却用セパレータ17もカソード電極側のセパレータ6と同様の構造を有する。

【0027】

図10に示す加湿部16の構成は、電池部15の構成とほぼ同じであるが、電池部15において、反応ガス同士が固体高分子膜2を介して接するのとは異なり、水蒸気透過用の膜を介して反応ガスである空気または燃料ガスが冷却水と接することにより加湿されるものである。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したようなセパレータ5、6であっても、依然として、セパレータ5、6の厚さを薄くするには限界を有していた。

【0029】

この理由として、第1に、セパレータ5、6としてカーボン板を用いた固体高分子電解質型燃料電池においては、セパレータ5、6としての強度を保つために、ある一定の厚さが必要であることが挙げられる。また第2に、カーボン板は本質的に多孔質体であり、セパレータ間のガスの透過および水の透過を防止する必要があるため、セパレータ5、6の厚みを薄くするのには限界を有していた。上述した米国特許US-5521018においても、セパレータの厚さは1.6mmであり、一定の厚さが要求されていた。

【0030】

電池スタック13をコンパクト化するためには電池の厚みを薄くすることが最も重要であるが、このようにカーボン板をセパレータに適用した場合には薄くすることに限界があるため、コンパクト化が難しいという問題を有していた。

【0031】

また、カーボン材料はそれ自体が高価であるため、低コスト化が難しいという問題があった。

【0032】

さらに、カーボン板は熱伝導率がアルミニウム、銅等の金属に比較して悪いために、各電池の間に冷却水が流れる冷却プレートを挿入し、電池を冷却する必要がある。したがって、より一層電池スタックが大きくなるという問題を有していた。また、空冷化が難しいなどの問題を有していた。

【0033】

一方、セパレータ材料としてカーボン板を用いずに、セパレータ材料として金属を用いた場合においても、飽和水蒸気雰囲気中や燃料電池特有の電位差による腐食が発生し、電池の性能が低下するという問題を有していた。

【0034】

本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの耐食性を向上させて、コンパクト化および軽量化を図った固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを提供することを目的とする。

【0035】

また、得られた固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを再利用することで、低コスト化を図った固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法を提供することを目的とする。

【0036】

【課題を解決するための手段】

請求項1記載の発明は、固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置されるアノード電極およびカソード電極とからなる単電池を複数個積層

して構成される電池スタックであって、この電池スタック内にて前記単電池の間に介挿されて用いられる固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、前記セパレータは、セパレータ基材と、このセパレータ基材上に被覆されるコーティング層とから構成され、前記コーティング層は、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの2層以上からなる多層構造を有することを特徴とする。

【0037】

低電気抵抗性層は接触時の電気抵抗の低下を防止し、耐食性層はセパレータ基材の腐食を防止し、また、耐剥離性層は密着力を高めて皮膜の剥離を防止する働きを有する。

【0038】

上述したように、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータは、70℃から90℃までの飽和水蒸気にさらされ、かつ、燃料電池特有の電位差のある過酷な状態となっている。このため本発明のように、コーティング層を低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなる多層構造とすることで、セパレータに要求される機能をそれぞれのコーティング層中で分担し、セパレータの性能を十分に引き出せる。特に、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させることで、単電池の抵抗による電圧低下を防止することができる。

【0039】

また本発明によれば、セパレータの製作時に生じるコーティング層の基材との界面へ貫通した連続気孔を遮断することができる。このため、燃料をアノード電極に、酸化剤である空気をカソード電極に供給することで発生する水素および酸素などの反応ガスによる腐食、または飽和水蒸気雰囲気中の腐食を防止することができる。

【0040】

さらに、耐剥離性層を設けたため、皮膜の密着性を向上することができ、皮膜形成時の皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。従って、本発明によれば、長時間にわたってより安定した出力を得ることができる。

【0041】

請求項2記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータ基材の材料は、ステンレス鋼、銅および銅合金、アルミおよびアルミ合金、チタンおよびチタン合金のなかのいずれか1種類またはその複合材料であることを特徴とする。

【0042】

本発明によれば、セパレータ基材の材料が強度および延性に優れるため、カーボンに比べて板厚を薄くすることができ、燃料電池のコンパクト化および軽量化を図れる。また、高熱伝導性に優れるために、起動、運転、停止時に発生する熱を効率良くマニホールド内の冷却媒体に伝達することが可能となり、冷却性能が向上する。さらに、電気抵抗が低いために電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下をなくすことができる。

【0043】

請求項3記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層をコーティング層の最外層に、耐食性層を前記低電気抵抗性層の下層に、耐剥離性層を前記低電気抵抗性層または前記耐食性層の下層に設けたことを特徴とする。

【0044】

本発明によれば、低電気抵抗性層では電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を防止し、性能および信頼性を向上することができる。また、耐食性層を低電気抵抗性層の下層に設けたことにより、気孔がなく緻密で均一な皮膜を形成する耐食性層で、低電気抵抗性層中に存在した場合の気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を遮断することができる。このため腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材の性能低下を防止することができる。さらに、耐剥離性層を低電気抵抗性層または耐食性層の下層に設けたことにより、低電気抵抗性層または耐食性層で不足する皮膜の密着性を向上することができため、皮膜形成時や使用時に生じる皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い低電気抵抗性層および耐

食性層を形成することができる。

【0045】

請求項4記載の発明は、請求項3記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層の材料は、接触抵抗の低いNi、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂B、Si₃N₄のいずれか1種類または2種類以上の複合材料であることを特徴とする。

【0046】

本発明によれば、セパレータ基材との親和性に優れるため皮膜の密着性を向上を図ることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がない信頼性の高い皮膜を形成することができる。

【0047】

請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法は、物理蒸着法、化学蒸着法、窒化物処理法、硼化物処理法、カーボナイジング法、鍍金法または溶射法のいずれか1種またはこれらの2種以上の複合プロセスを用いて、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの2層以上からなるコーティング層をセパレータ基材上に形成することを特徴とする。

【0048】

本発明によれば、電気抵抗および接触抵抗の低い材料を薄く均一に形成することができ、また、耐食性に優れた材料を欠陥が少なく緻密に形成することができる。さらに、密着性と延性とに優れた材料を薄く均一に、かつ緻密に形成することができる。

【0049】

請求項6記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、鍍金法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層の膜厚を0.1ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を0.1ミクロン以上とすることを特徴とする。

【0050】

請求項7記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、物理蒸着法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を1.0ミクロン以上、耐食性層の膜厚を1.0ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を1.0ミクロン以上とすることを特徴とする。

【0051】

請求項6および7記載の発明によれば、低電気抵抗性層では皮膜表面の接触時の電気抵抗の低下がなく、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にすることができる。また、耐食性層では低電気抵抗性層中に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができる。このため腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材の性能低下を防止することができる。さらに、耐剥離性層では低電気抵抗性層または耐食性層で不足する皮膜の密着性を向上することができため、皮膜形成時の低電気抵抗性層または耐食性層の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い低電気抵抗性層および耐食性層を形成することができる。

【0052】

請求項8記載の発明は、請求項7記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層からなるコーティング層における結晶方位を、ミラー指数(200)または(002)の方位に配向することを特徴とする。

【0053】

本発明によれば、機械的強度に優れ、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を得ることができる。

【0054】

請求項9記載の発明は、請求項6または8記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、コーティング層中における気孔率を欠陥面積率で $5 \times 10^0\%$ 以下とすることを特徴とする。

【0055】

本発明によれば、気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができ、冷却媒体や飽和水蒸気中に溶出する金属イオンの量を低下させ、陰極と陽極との電気的ショートを防ぐことができる。また、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を向上することができる。

【0056】

請求項10記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に形成されるコーティング層の材料として、前記セパレータ基材の電気抵抗より低い金属材料、セラミックス材料、サーメット材料またはこれらが複合した合金材料を用いることを特徴とする。

【0057】

本発明によれば、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にすることができる。

【0058】

請求項11記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を、電気的、機械的または化学的に除去した後、コーティング層を前記セパレータ基材上に形成することを特徴とする。

【0059】

本発明によれば、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を除去してからコーティングすることにより、セパレータ基材と皮膜との密着性を高めることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。また、皮膜形成時の材料付着効率を最小限維持しつつ、セパレータの製造コストを低減できる。

【0060】

請求項12記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法は、セパレータ基材上に、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなるコーテ

イング層を被覆した固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを用い、前記コーティング層を電気的、機械的または化学的に除去して前記コーティング層と前記セパレータ基材とを個別回収して再利用することを特徴とする。

【0061】

請求項13記載の発明は、請求項12記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、回収されたセパレータ基材を電気的、機械的または化学的に粉碎および溶解して、得られたセパレータ基材材料を再使用することを特徴とする。

【0062】

請求項12および13記載の発明によれば、コーティング層およびセパレータ基材を個別回収して処理を施して再使用することにより、資源の枯渇を防止とともに、セパレータの製造コストの低減を図ることができ、低価格な固体高分子電解質型燃料電池を得られる。

【0063】

請求項14記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータは、請求項5から13までのいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法により得られる。

【0064】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池のセパレータおよびその製造方法について、図1～図9および表1～表4を用いて説明する。

【0065】

第1実施形態（図1、図2）

本実施形態においては、セパレータ基材上にコーティング層を被覆して、セパレータを作製した。なお、セパレータ基材上にはサーペンタイン状の空気溝が形成されており、空気導入口および空気排出口なども形成されている。また、コーティング層は、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層から構成される。

【0066】

セパレータ基材の材料としては、ステンレス鋼、銅および銅合金、アルミおよ

びアルミ合金、チタンおよびチタン合金のいずれか1種、またはその複合材を用いた。

【0067】

まず、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を電気的、機械的または化学的に除去し、まず、セパレータ基材上に耐剥離性層を被覆した。次に、耐食性層、そして最外層に低電気抵抗性層を被覆した。

【0068】

低電気抵抗層の材料としては、従来使用のカーボン材料の電気抵抗である $100 \mu\Omega \text{ cm}^2$ と同等か、それより低い電気抵抗を有する Ni、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂B、Si₃N₄ のいずれか1種類または2種類以上の材料を複合したものを用いた。

【0069】

また、耐食性層および耐剥離性層としては、低電気抵抗性層と同様の材料を気孔率、密着性、延性またはコーティング施工性の観点から選択し、親和性に優れた1種類または2種類以上の複合した材料を用いた。

【0070】

これらのコーティング方法としては、薄膜形成が可能な物理蒸着法、化学蒸着法、窒化物処理法、硼化物処理法、カーボナイジング法、鍍金法、溶射法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。なお、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層に用いるコーティング材料には、それぞれのコーティング方法でコーティング可能な材料とそうでないコーティング材料が存在するため、実際に適用する材料によって最適なコーティング方法を選択すると良い。

【0071】

例えば、物理蒸着法として、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、イオンビームミキシング法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。化学蒸着法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用い

る。窒化物処理法としては、ガス窒化法、溶融塩浴法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。硼化物処理法としては、溶融塩浴法を用いる。カーボナイジング法としては、カーボン塗布法（カーボン材料を刷毛により塗布し皮膜を形成後に熱処理）または、カーボンスプレー法（カーボン材料を結合剤と液状に混合し、スプレー後に熱処理する）のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。鍍金法としては、置換鍍金法、電気鍍金法、無電解鍍金法、溶融鍍金法、アノード酸化法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。溶射法としては、ガス溶射法、アーク溶射法、プラズマ溶射法、高速ガス炎溶射法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。

【0072】

このような方法により得られる固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの縦断面の模式図を図1に示す。

【0073】

図1に示すように、セパレータ30は、金属の薄板から成るセパレータ基材31上に、耐剥離性層32、耐食性層33および低電気抵抗性層34からなコーティング層35が被覆されて構成される。

【0074】

また、耐剥離性層32および耐食性層33、または耐食性層33および低電気抵抗性層34のコーティング層35に用いる材料が、どちらの機能をも持ち合わせている場合には、低電気抵抗性層34、耐食性層33または耐剥離性層32のいずれかのコーティング層35を一緒にして層数を減らすことができる。これを図2に示す。

【0075】

図2に示すように、セパレータ30は、金属の薄板から成るセパレータ基材31上に、コーティング層35が被覆されて構成される。そして、このコーティング層35は、耐剥離性層32と耐食性層33とを同一の層とした耐剥離性および耐食性層36と、この層36を被覆する低電気抵抗性層34とからなる。

【0076】

また、セパレータ30には各単電池を分離する機能を持たせており、數十枚から数百枚のセパレータ30を介して単電池を積層して燃料電池として使用するため、セパレータ30とカソード電極とが接触する層およびセパレータ30とアノード電極とが接触するコーティング層の最外層としては、電気抵抗の低いコーティング材料を形成する必要がある。図1および図2に示すように、セパレータ30と各電極との接触抵抗を低くするために、セパレータ30の最外層に低電気抵抗性層34をコーティングすると良い。

【0077】

以下において、実際に、鍍金法および物理蒸着法を用いてセパレータ基材31上にコーティング層35を形成した。

【0078】

実施例1

本実施例においては、鍍金法を用いた。

【0079】

鍍金法を用いて、セパレータ基材31上に、多層コーティング層35を被覆した。

【0080】

コーティング層35の材料として、セパレータ基材31上にNiまたはNiの合金を、そして最外層にAuまたはAuの合金を配置した。

【0081】

また、セパレータ基材31上にNiまたはNiの合金を、その上にCrまたはCrの合金を、その上にNiまたはNiの合金を、そして最外層にAuまたはAuの合金を配置した。

【0082】

本実施例によれば、皮膜表面のAu層では接触時の電気抵抗の低下を防止し、その下層のNi層ではAu層の密着力を高め皮膜の剥離を防止するとともに、Au層に存在する気孔を伝わって進入する酸素または腐食生成物などの腐食因子を

遮断し、腐食による皮膜の剥離を防止することができる。さらに、その下層のCr層ではAu層およびその下層のNi層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を、Cr酸化物層では基材の不動態皮膜を破壊してNi層を形成するため、セパレータ基材31との密着力を高め皮膜の剥離を防止できる。

【0083】

実施例2

本実施例においては、物理蒸着法を用いた。

【0084】

物理蒸着法を用いて、多層コーティング層35を、セパレータ基材31上に被覆した。

【0085】

コーティング層35の材料として、セパレータ基材31上に、CrまたはCrの合金を、そして最外層にTiNまたはTiNの合金を配置した。

【0086】

また、セパレータ基材31上に、CrまたはCrの合金を、その上にTiNまたはTiNの合金を、そして、さらにこの層上にCrまたはCrの合金を、そして最外層にTiNまたはTiNの合金を配置した。

【0087】

本実施例によれば、皮膜表面のTiN層では接触時の電気抵抗の低下を防止し、その下層のCr層ではTiN層の密着力を高め皮膜の剥離を防止するとともに、TiN層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子をCr酸化物となって遮断し、腐食による皮膜の剥離を防止できる。さらにその下層のTiN層では、Cr層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を遮断し、耐食性や腐食による皮膜の剥離を防止する。その下層のCr層では、TiN層の密着力を高め皮膜の剥離を防止するとともに、TiN層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子をCr酸化物となって遮断し、腐食による皮膜の剥離を防止する。

【0088】

従って、本実施形態によれば、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ30では、セパレータ基材31の電気抵抗より低い金属材料、セラミックス材料、サーメット材料、またはそれらの複合した合金材料をセパレータ基材31の表面にコーティングしたため、電池性能として重要なセパレータ30の電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限に抑えることができる。

【0089】

また、本実施形態のコーティング方法によれば、薄膜形成が可能であり、電気抵抗および接触抵抗の低い材料を薄く均一に形成することができるだけでなく、耐食性に優れた材料を欠陥が少なく緻密に形成することができる。このため、密着性と延性とに優れた材料を薄く、均一に、かつ緻密に形成することができる。なお、セパレータ基材31上に存在する不動態皮膜または酸化物を電気的、機械的または化学的に除去することで、セパレータ基材31皮膜との密着性を高めることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。また、皮膜形成時の材料付着効率を最小限維持しつつ、セパレータの製造コストを低減することができる。

【0090】

さらに、本実施形態によれば、セパレータ基材31の材料として金属材料を用いることにより、強度、延性に優れるためカーボンに比べて板厚を薄くすることができ、燃料電池のコンパクト化および軽量化を図れる。実際、金属セパレータを用いることにより、板厚を1.0mm以下の薄板にすることが可能であり、従来に比べて1/5の厚さにすることができる。また、金属材料は熱伝導性に優れるため、起動、運転、および停止時に発生する熱を効率良くマニホールド内の冷却媒体に伝達することができるとなり、冷却性能が向上する。

【0091】

このように、セパレータに熱伝導のよいセパレータ材料を用いているために、セパレータ31を空冷の放熱フィンとして利用できるようになるので、空冷式が可能となる。空冷式を採用すると冷却水が不要となり、冷却水循環のための配管

およびポンプ等が不要となり、システムが簡素化されるとともに、電池内部の冷却水マニホールド孔が不要となりコンパクトなシステムとなる電池スタックを得られる。また、冷却水を用いていないので、環境条件が0°C以下になるような寒冷地においても凍結の心配がなく、信頼性の高い電池スタックが可能となる。さらに、金属セパレータは多孔質材のカーボンに比べてガスのシール性が良いため、より薄いセパレータとすることができる、電池スタックをコンパクト化できる。

【0092】

また、冷却水を未反応ガスの加湿に利用する場合が一般的であったが、本実施形態における電池スタックでは空冷で冷却水がないためこれを利用できない。しかし、自己加湿部を持っているため、新たに加湿用の水源を設置する必要がなく、タンクおよびポンプ等が不要となり、電池スタックのコンパクト化が可能となる。

【0093】

第2実施形態（図3～図4；表1～表3）

本実施形態においては、鍍金法または物理蒸着法による、低電気抵抗性層、耐食性層、耐剥離性層の最適な膜厚を決定した。

【0094】

実施例1（図3；表1）

本実施例においては、電気鍍金法により、SUS316L基材上に低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層を形成し、試験片No. 1～No. 64のセパレータを用いて腐食試験を行い、最適な各層の厚さを決定した。

【0095】

図3は、鍍金法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図である。

【0096】

図3に示すように、セパレータ30は、セパレータ基材31上にコーティング層35が被覆される。そして、コーティング層35は、Niを用いた耐剥離性層

32と、Crを用いた耐食性層33と、Auを用いた低電気抵抗性層34とから構成される。

【0097】

試験片No. 1～No. 64は、表1に示すように、低電気抵抗性層34であるAu層を0.01～0.04と変化させた。また、耐食性層33であるCr層を0.05～0.2ミクロンと変化させ、さらに、耐剥離性層32であるNi層を0.05～0.2ミクロンと変化させた。

【0098】

【表1】

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)		腐食 耐離性層 膜厚(μm)		腐食 耐離性層 膜厚(μm)		試験片No.		低電気抵抗層 膜厚(μm)		腐食 耐離性層 膜厚(μm)		腐食 耐離性層 膜厚(μm)	
	有	無	有	無	有	無	33	0.03	無	0.05	無	0.05	無	0.05
1	0.01	0.05	有	0.05	有	無	34	0.03	無	0.05	無	0.05	無	0.05
2	0.01	0.05	有	0.10	有	無	35	0.03	無	0.05	無	0.10	無	0.10
3	0.01	0.05	有	0.15	有	無	36	0.03	無	0.05	無	0.15	無	0.15
4	0.01	0.05	有	0.20	有	無	37	0.03	無	0.05	無	0.20	無	0.20
5	0.01	0.10	有	0.05	有	無	38	0.03	無	0.10	無	0.05	無	0.05
6	0.01	0.10	無	0.10	無	無	39	0.03	無	0.10	無	0.10	無	0.10
7	0.01	0.10	無	0.15	無	無	40	0.03	無	0.10	無	0.20	無	0.20
8	0.01	0.10	無	0.20	無	無	41	0.03	無	0.15	無	0.05	無	0.05
9	0.01	0.15	無	0.05	無	無	42	0.03	無	0.15	無	0.10	無	0.10
10	0.01	0.15	無	0.10	無	無	43	0.03	無	0.15	無	0.15	無	0.15
11	0.01	0.15	無	0.15	無	無	44	0.03	無	0.15	無	0.20	無	0.20
12	0.01	0.15	無	0.20	無	無	45	0.03	無	0.20	無	0.05	無	0.05
13	0.01	0.20	無	0.05	無	無	46	0.03	無	0.20	無	0.10	無	0.10
14	0.01	0.20	無	0.10	無	無	47	0.03	無	0.20	無	0.15	無	0.15
15	0.01	0.20	無	0.15	無	無	48	0.03	無	0.20	無	0.20	無	0.20
16	0.01	0.20	無	0.20	無	無	49	0.04	無	0.05	無	0.05	無	0.05
17	0.02	0.05	無	0.05	無	無	50	0.04	無	0.05	無	0.10	無	0.10
18	0.02	0.05	無	0.10	無	無	51	0.04	無	0.05	無	0.15	無	0.15
19	0.02	0.05	無	0.15	無	無	52	0.04	無	0.05	無	0.20	無	0.20
20	0.02	0.05	無	0.20	無	無	53	0.04	無	0.10	無	0.05	無	0.05
21	0.02	0.10	無	0.05	無	無	54	0.04	無	0.10	無	0.10	無	0.10
22	0.02	0.10	無	0.10	無	無	55	0.04	無	0.10	無	0.15	無	0.15
23	0.02	0.10	無	0.15	無	無	56	0.04	無	0.10	無	0.15	無	0.15
24	0.02	0.10	無	0.20	無	無	57	0.04	無	0.10	無	0.20	無	0.20
25	0.02	0.15	無	0.05	無	無	58	0.04	無	0.15	無	0.05	無	0.05
26	0.02	0.15	無	0.10	無	無	59	0.04	無	0.15	無	0.10	無	0.10
27	0.02	0.15	無	0.15	無	無	60	0.04	無	0.15	無	0.15	無	0.15
28	0.02	0.15	無	0.20	無	無	61	0.04	無	0.20	無	0.20	無	0.20
29	0.02	0.20	無	0.05	無	無	62	0.04	無	0.20	無	0.05	無	0.05
30	0.02	0.20	無	0.10	無	無	63	0.04	無	0.20	無	0.10	無	0.10
31	0.02	0.20	無	0.15	無	無	64	0.04	無	0.20	無	0.15	無	0.15
32	0.02	0.20	無	0.20	無	無	65	0.04	無	0.20	無	0.20	無	0.20

【0099】

そして、アノード電極は、アノード触媒層とアノードセパレータとにより、力

ソード電極は、カソード触媒層とカソードセパレータとにより形成した。これらの電極を用い、アノード電極に水素、カソード電極に空気をそれぞれ供給し、アノード電極で供給された水素はアノード触媒層で水素イオンと電子に解離し、水素イオンは固体高分子膜を通して、電子は外部回路を通ってカソード電極にそれぞれ移動させた。カソード電極で供給した空気中の酸素と水素イオンと電子とがカソード触媒層で反応して水を生成させ、このとき、外部回路を通った電子は電流となり電力を発生させた。

【0100】

腐食試験条件として、発電電圧を0.6V、試験時間200時間とし、セパレータの最外表面皮膜の腐食発生状態を求めた。その結果を表1に示す。

【0101】

表1に示すように、腐食試験において最外表面皮膜に腐食が発生していないのは、低電気抵抗性層34の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層33の膜厚を0.1ミクロン以上、耐剥離性層32の膜厚を0.1ミクロン以上とした場合であり、他の膜厚では最外表面皮膜に腐食が発生していた。

【0102】

実施例2（図4；表2）

本実施例においては、物理蒸着法であるアーク放電式イオンプレーティング法により、SUS316L基材上に低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層を形成し、試験片No.1～No.64のセパレータを用いて腐食試験を行い、最適な各層の厚さを決定した。

【0103】

図4は、物理蒸着法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図である。

【0104】

図4に示すように、セパレータ30は、セパレータ基材31上にコーティング層35が被覆される。そして、コーティング層35は、Niを用いた耐剥離性層32と、Crを用いた耐食性層33と、TiNを用いた低電気抵抗性層34から構成される。

【0105】

試験片No. 1～No. 64は、表2に示すように、低電気抵抗性層34であるTiN層、耐食性層33であるCr層および耐剥離性層32であるNi層を、それぞれ0.05～0.2ミクロンと変化させた。

【0106】

【表2】

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)		腐食耐食性層 膜厚(μm)		腐食耐剥離性層 膜厚(μm)		試験片No.		腐食耐食性層 膜厚(μm)		腐食耐剥離性層 膜厚(μm)	
	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無
1	0.5	0.5	有	0.5	有	0.5	33	1.5	無	0.5	無	0.5
2	0.5	0.5	有	0.5	有	1.0	34	1.5	無	0.5	無	1.1
3	0.5	0.5	有	0.5	有	1.5	35	1.5	無	0.5	無	1.5
4	0.5	0.5	有	0.5	有	2.0	36	1.5	無	0.5	無	2.0
5	0.5	0.5	有	1.0	無	0.5	37	1.5	無	1.0	無	0.5
6	0.5	0.5	有	1.0	無	1.0	38	1.5	無	1.0	無	1.0
7	0.5	0.5	有	1.0	無	1.5	39	1.5	無	1.0	無	1.5
8	0.5	0.5	有	1.0	無	2.5	40	1.5	無	1.0	無	2.0
9	0.5	0.5	有	1.5	無	0.5	41	1.5	無	1.5	無	0.5
10	0.5	0.5	有	1.5	無	1.0	42	1.5	無	1.5	無	1.0
11	0.5	0.5	有	1.5	無	1.5	43	1.5	無	1.5	無	1.5
12	0.5	0.5	有	1.5	無	2.0	44	1.5	無	1.5	無	2.0
13	0.5	0.5	有	2.0	無	0.5	45	1.5	無	2.0	無	0.5
14	0.5	0.5	有	2.0	無	1.0	46	1.5	無	2.0	無	1.0
15	0.5	0.5	有	2.0	無	1.5	47	1.5	無	2.0	無	1.5
16	0.5	0.5	有	2.0	無	2.0	48	1.5	無	2.0	無	2.0
17	1.0	0.5	無	0.5	無	0.5	49	2.0	無	0.5	無	0.5
18	1.0	0.5	無	0.5	無	1.0	50	2.0	無	0.5	無	1.0
19	1.0	0.5	無	0.5	無	1.5	51	2.0	無	0.5	無	1.5
20	1.0	0.5	無	0.5	無	2.0	52	2.0	無	0.5	無	2.0
21	1.0	1.0	無	1.0	無	0.5	53	2.0	無	1.0	無	0.5
22	1.0	1.0	無	1.0	無	1.0	54	2.0	無	1.0	無	1.0
23	1.0	1.0	無	1.0	無	1.5	55	2.0	無	1.0	無	1.5
24	1.0	1.0	無	1.0	無	2.0	56	2.0	無	1.0	無	2.0
25	1.0	1.5	無	1.5	無	0.5	57	2.0	無	1.5	無	0.5
26	1.0	1.5	無	1.5	無	1.0	58	2.0	無	1.5	無	1.0
27	1.0	1.5	無	1.5	無	1.5	59	2.0	無	1.5	無	1.5
28	1.0	1.5	無	1.5	無	2.0	60	2.0	無	1.5	無	2.0
29	1.0	2.0	無	2.0	無	0.5	61	2.0	無	2.0	無	0.5
30	1.0	2.0	無	2.0	無	1.0	62	2.0	無	2.0	無	1.0
31	1.0	2.0	無	2.0	無	1.5	63	2.0	無	2.0	無	1.5
32	1.0	2.0	無	2.0	無	2.0	64	2.0	無	2.0	無	2.0

【0107】

表2に示す試験片No. 1～No. 64を用いて腐食試験を行った。なお、腐

食試験条件は、実施例1と同様である。この結果を表2に示す。

【0108】

表2に示すように、腐食試験において最外表面皮膜に腐食が発生していないのは、低電気抵抗性層34の膜厚を1.0ミクロン、耐食性層33の膜厚を1.0ミクロン、耐剥離性層32の膜厚を1.0ミクロンとした場合であり、他の膜厚では最外表面皮膜に腐食が発生した。

【0109】

次に、実施例2において得られたセパレータのコーティング層35についてX線分析を行った。

【0110】

表3は、物理蒸着法により形成されたコーティング層35の結晶配向を示す表である。

【0111】

【表3】

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)	腐食 層有無	耐食性層 膜厚(μm)	結晶配向	耐食性層 膜厚(μm)	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 層有無	結晶配向
1	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	0.5	有 (111), (002)
2	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	1.0	無 (200), (002)
3	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	1.5	無 (200), (002)
4	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	2.0	無 (200), (002)
5	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	0.5	無 (200), (002)
6	0.6	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	1.0	無 (200), (002)
7	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	1.5	無 (200), (002)
8	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	2.5	無 (200), (002)
9	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	0.5	無 (200), (002)
10	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	1.0	無 (200), (002)
11	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	1.5	無 (200), (002)
12	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	2.0	無 (200), (002)
13	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	0.5	無 (200), (002)
14	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	1.0	無 (200), (002)
15	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	1.5	無 (200), (002)
16	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	2.0	無 (200), (002)
17	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	0.5	無 (200), (002)
18	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	1.0	無 (200), (002)
19	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	1.5	無 (200), (002)
20	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	2.0	無 (200), (002)
21	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	0.5	無 (200), (002)
22	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	1.0	無 (200), (002)
23	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	1.5	無 (200), (002)
24	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	2.0	無 (200), (002)
25	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	0.5	無 (200), (002)
26	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	1.0	無 (200), (002)
27	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	1.5	無 (200), (002)
28	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	2.0	無 (200), (002)
29	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	0.5	無 (200), (002)
30	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	1.0	無 (200), (002)
31	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	1.5	無 (200), (002)
32	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	2.0	無 (200), (002)

【0112】

表3に示すように、耐食性に優れていた皮膜の結晶配向は、殆どがミラー指数(200)または(002)の方位に配向していた。

【0113】

一方、腐食した皮膜の結晶配向面は、殆どがミラー指数(111)、(200)または(002)が混在した結晶配向面であった。

【0114】

本実施形態によれば、鍍金法による低電気抵抗性層34の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層33の膜厚を0.1ミクロン以上、耐剥離性層32の膜厚を0.1ミクロン以上とし、また、物理蒸着法による低電気抵抗性層34の膜厚を1.0ミクロン以上、耐食性層33の膜厚を1.0ミクロン以上、耐剥離性層32の膜厚を1.0ミクロン以上とすることにより、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にするとともに、低電気抵抗性層34中に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができる。さらに、腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材31の性能低下を防止することができるため、信頼性の高いコーティング層35を形成することができる。

【0115】

また、コーティング層35の結晶方位をミラー指数(200)または(002)の方位に配向することにより、長時間の腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を得ることができる。さらに、結晶配向面を同一方向にすることにより、電気的な接触抵抗を低下させるとともに、皮膜中の電流密度が均一となり、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にすることができる。

【0116】

第3実施形態(図5～図6；表4)

本実施形態においては、コーティング層の欠陥面積率を $5 \times 10^0\%$ 以下と規定したことについて説明する。

【0117】

本実施形態においては、物理蒸着法により、SUS316L基材上にコーティ

ング層を1ミクロン形成したセパレータを使用した。このセパレータの縦断面図の一部を図5に模式的に示す。

【0118】

図5に示すように、セパレータ30は、SUS316Lからなるセパレータ基材31上にコーティング層35が被覆され、このコーティング層35は、Niを用いた耐剥離性層32と、Crを用いた耐食性層33と、TiNを用いた低電気抵抗性層34とから構成される。

【0119】

そして、コーティング層35の気孔率を変化させて、試験片1～試験片10とした。ここで、コーティング層35における気孔率は、臨界不動態化電流密度法により測定した結果を欠陥面積率で示した。なお、欠陥面積率はコーティングしたセパレータの臨界不動態化電流密度をコーティングしないセパレータの臨界不動態化電流密度で除して求めた値である。

【0120】

試験片1～試験片10を用いて、腐食試験を行った。なお、腐食試験条件は、第2実施形態の実施例1に示す条件と同様とした。その結果を表4に示す。

【0121】

【表4】

試験片No.	皮膜	欠陥面積率	腐食有無
1	TiN/Cr/Ni	10^2	有
2	TiN/Cr/Ni	5×10^2	有
3	TiN/Cr/Ni	10^1	有
4	TiN/Cr/Ni	5×10^1	有
5	TiN/Cr/Ni	10^0	有
6	TiN/Cr/Ni	5×10^0	無
7	TiN/Cr/Ni	10^{-1}	無
8	TiN/Cr/Ni	5×10^{-1}	無
9	TiN/Cr/Ni	10^{-2}	無
10	TiN/Cr/Ni	5×10^{-2}	無
		10^{-3}	無

【0122】

表4に示すように、腐食試験において表面皮膜に腐食が発生していないのは、コーティング層35における気孔率が欠陥面積率で $5 \times 10^0\%$ 以下までである。

り、他の欠陥面積率ではいずれも腐食が発生している。これは、皮膜中に存在する気孔を伝わって腐食が進行し、セパレータ基材31の金属イオンが表面に溶出し腐食が発生した結果である。

【0123】

従って、コーティング層35における気孔率を欠陥面積率で $5 \times 10^0\%$ 以下とすることにより、気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができ、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性、耐食性が向上し、腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材31の性能低下を防止することができる。なお、鍍金法によりAu層、Cr層およびNi層から構成されるセパレータを用いる場合においても、コーティング層35における気孔率を欠陥面積率で $5 \times 10^0\%$ 以下とすると良い。

【0124】

図6は、コーティング層により、セパレータ基材との界面へ貫通した連続気孔を遮断したことを示すセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図である。

【0125】

図6に示すように、かりに低電気抵抗性層34中に気孔37が存在したとしても、その下層の耐食性層33に貫通した気孔が無ければ、気孔37を伝わって進入する酸素および腐食生成物などの腐食因子を耐食性層33の表面層で遮断することができる。また、かりに低電気抵抗性層34中からの気孔がその下層の耐剥離層32中を貫通した連続気孔として存在した場合においても、その下層の耐剥離層32中を貫通した連続気孔として存在しなければ、気孔37を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を耐剥離層32の表面で遮断することができる。

【0126】

このように、気孔37を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することにより、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性、耐食性が向

上し、腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材31の性能低下を防止することができる。また、冷却媒体や飽和水蒸気中に溶出する金属イオンの量を低下させ、陰極と陽極との電気的ショートを防ぐことができる。

【0127】

第4実施形態（図7）

本実施形態においては、多層コーティング層をセパレータ基材上に被覆することで、電圧低下および接触抵抗の上昇を防止できることについて説明する。

【0128】

イオンプレーティング法を用いて、TiN層とCr層とからなる多層コーティング層をセパレータ基材上に被覆して、固体高分子電解質型燃料電池スタックを形成して、これを実施例Aとした。

【0129】

一方、セパレータ基材表面にコーティング処理をしないSUS316L基材単体のセパレータを用いて固体高分子電解質型燃料電池スタックを形成して、比較例Bとした。

【0130】

実施例Aおよび比較例Bを用いて、単セル発電における電圧低下および接触抵抗変化を比較した。その結果を図7に示す。

【0131】

図7から明らかなように、多層コーティングを施した実施例Aの初期における発電電圧は、実線で示すように 0.6×10^{-1} Vを示しており、発電時間が300時間を経過しても電圧の低下は認められない。一方、コーティング処理をしない比較例Bの初期における発電電圧は、実線で示すように、 0.35×10^{-1} Vを示しており、発電電圧も発電時間が経過するに従い低下する傾向となっている。これは、セパレータ基材表面に酸化物や腐食生成物などの不動態皮膜が形成され、セパレータの接触抵抗が増大し、発電電圧が低下したものである。

【0132】

また、多層コーティングを施した実施例Aの接触抵抗は、破線で示すように $10\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ 以下であり、低い値を示している。一方、コーティング処理をしない比較例Bの初期における接触抵抗は $60\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ であり、発電時間が経過するに従い、 $80\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ と高い値を示している。

【0133】

従って、本実施形態によれば、セパレータ基材表面に接触抵抗の低い材料を多層コーティングすることにより、電圧低下および接触抵抗の上昇を防止することができる。

【0134】

ところで、固体高分子電解質型燃料電池スタックは、その用途によっては周辺環境が 0°C 以下の低温でも良好に動作する必要がある。冷却媒体に水を用いた場合には、電池が動作していないときに電池内部の水が凍結し、特に冷却水マニホールド内やセパレータの溝流路のように水が密閉されたような状態にある箇所において、凍結時の水の膨張によりスタックが破壊される恐れがある。このように使用環境は氷点下から飽和水蒸気温度までの広範囲な温度環境であり、セパレータ基材とコーティング材料の選定においては、両者の材料物性差を考慮した材料選定が重要である。特に、セパレータ基材とコーティング材料の熱膨張係数は、同一または基材よりも熱膨張係数が低いコーティング材料を用いる必要がある。これにより、コーティング皮膜表面には圧縮の残留応力が作用し、皮膜の剥離および亀裂の発生を防止できる。

【0135】

第4実施形態（図8）

本実施形態においては、使用後のセパレータをセパレータ基材とコーティング層とに個別回収して、リサイクルを行ったものである。

【0136】

この手順を図8に示す。

【0137】

図8に示すように、まず、使用後のセパレータを回収38した後、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなるコーティング層である皮膜の除去39を行った。なお、皮膜の除去39の際には、コーティング層を形成する金属などの材料を溶解できる溶液を使用した。なお、材料に応じて適用する溶液を変えた。その後、除去液回収40および基材回収41を行い、コーティング層およびセパレータ基材を個別回収した。

【0138】

除去液回収40した後、除去液精製42し、鍍金液として再生43した。この鍍金液を再使用して、新しいセパレータ鍍金44を得た。

【0139】

一方、回収されたセパレータ基材を、電気的、機械的または化学的に粉碎後、溶解45し、精錬46を行った。そして、精錬された基材を成型47して、新しいセパレータを得た。

【0140】

コーティング層を形成する低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層に金、銀などの高価な貴金属材料を用いた場合には、全ての材料を廃棄処分にすることは資源枯渇の観点や環境の観点およびセパレータ製造コストの観点から問題がある。そこで、本実施形態のように、各コーティング材料を電気的、機械的または化学的に回収後、再生処理を行い、再度コーティング材料として用いることで、資源の枯渇を防止するとともに、セパレータ製造コストの低減を図ることができ、低価格な固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【0141】

また、鍍金によるコーティング材料の最使用は材料の回収効率が高いため有効であり、また、特に、材料としてアルミおよびアルミ合金、銅および銅合金材料を用いた場合には、材料の回収効率が高く、再使用には効果が高い。

【0142】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池セパレータの製造方法によれば、コストの低減を図れるだけでなく、抵抗による電圧低下をなくし、反応ガスまたは飽和水蒸気雰囲気による腐食を防止するとともに、燃料電池のコンパクト化および軽量化を図れるセパレータを得られ、このセパレータを適用することで、長寿命で信頼性の高い固体高分子電解質型燃料電池を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの縦断面図。

【図2】

本発明の第1実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの縦断面図。

【図3】

本発明の第2実施形態における、鍍金法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図。

【図4】

本発明の第2実施形態における、物理蒸着法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図。

【図5】

本発明の第2実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池セパレータの皮膜の欠陥面積率を示す断面図。

【図6】

本発明の第2実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池セパレータの連続した貫通気孔を遮断したことを示す断面図。

【図7】

本発明の第3実施形態における、実施例Aのセパレータと比較例Bのセパレ

タとの性能比較を示す図。

【図8】

本発明の第4実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池セパレータのリサイクルを示したブロック図。

【図9】

従来における、単電池の構造を示す図。

【図10】

従来における、カーボン板を用いた固体高分子電解質型燃料電池の電池スタックを示す図。

【図11】

従来における、図10に示す電池部における単電池の構成を示す図。

【図12】

従来における、カソード電極側に設置されたセパレータを示す平面図。

【符号の説明】

- 3 0 セパレータ
- 3 1 セパレータ基材
- 3 2 耐剥離性層
- 3 3 耐食性層
- 3 4 低電気抵抗性層
- 3 5 コーティング層
- 3 6 耐剥離および耐食性層
- 3 7 気孔
- 3 8 使用後セパレータ回収
- 3 9 皮膜除去
- 4 0 除去液回収
- 4 1 基材回収
- 4 2 除去液精製
- 4 3 鎌金液再生
- 4 4 新セパレータ鎌金

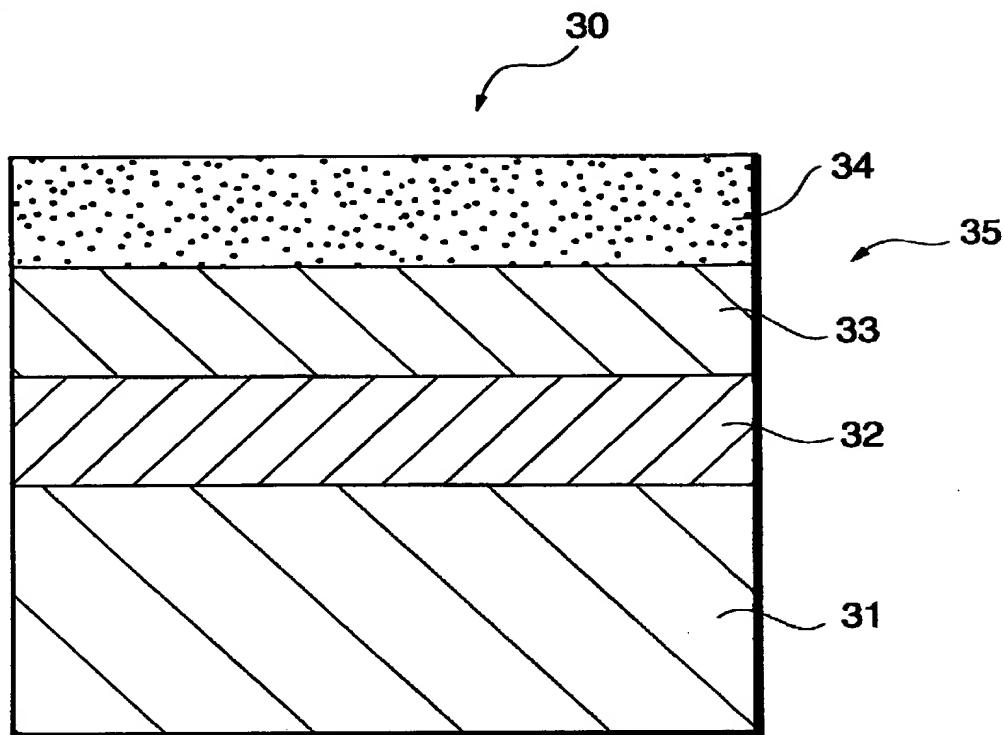
4.5 基材溶解

4.6 基材精錬

4.7 新セパレータ成型

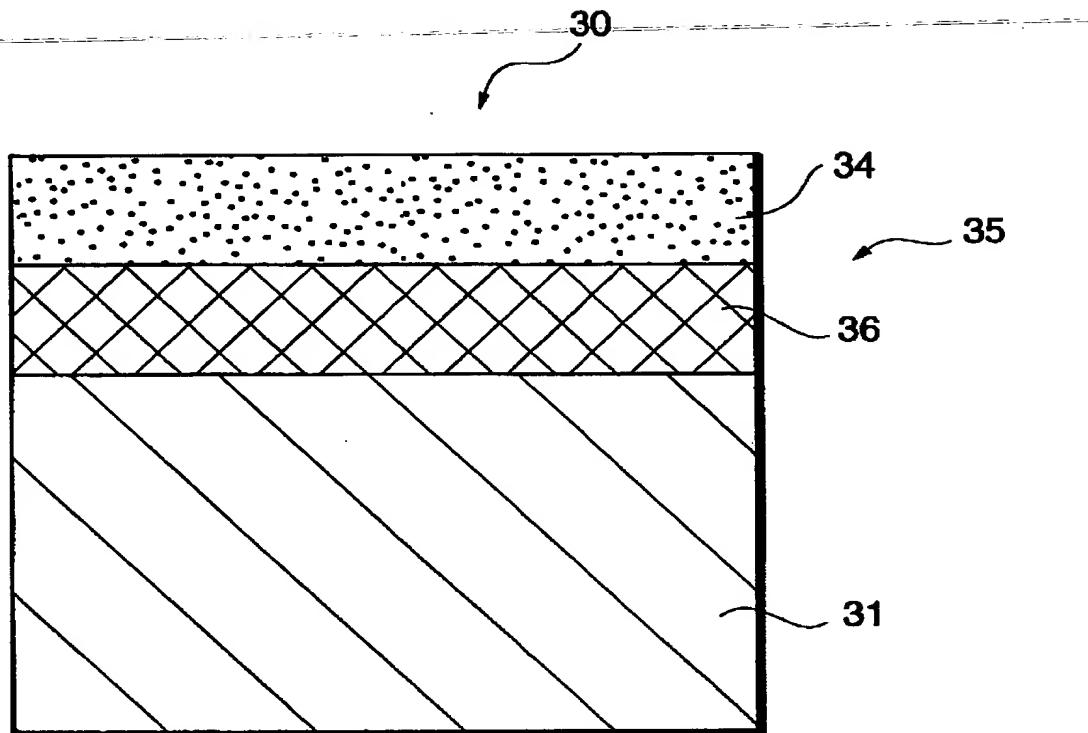
【書類名】 図面

【図1】



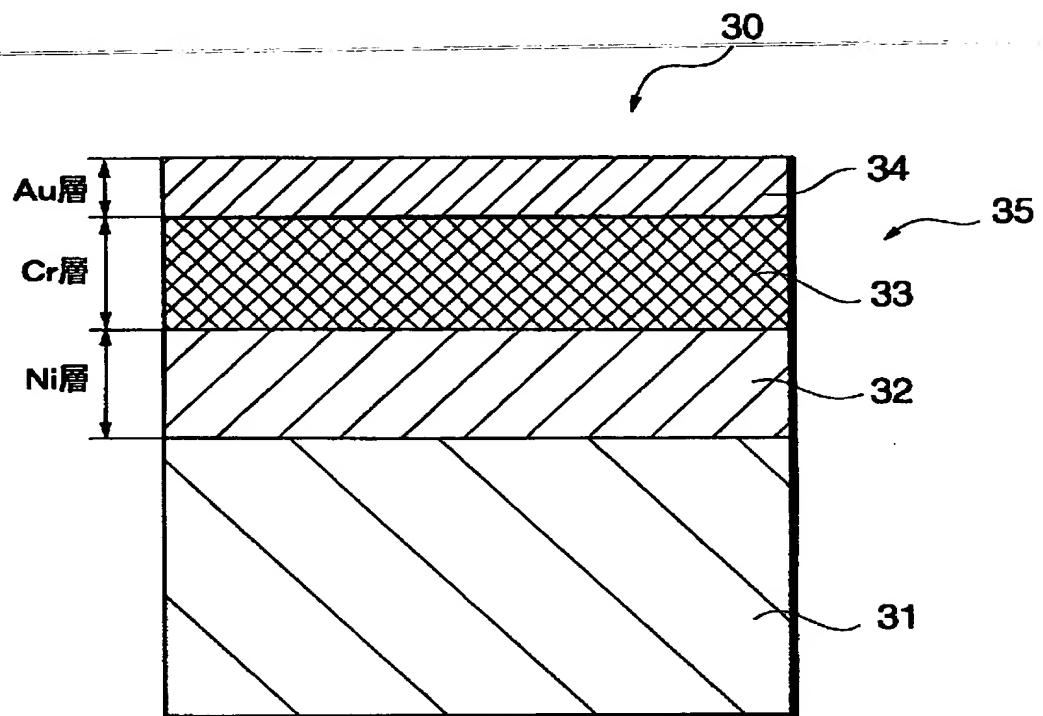
- 30:セパレータ
- 31:セパレータ基材
- 32:耐剥離性層
- 33:耐食性層
- 34:低電気抵抗性層
- 35:コーティング層

【図2】

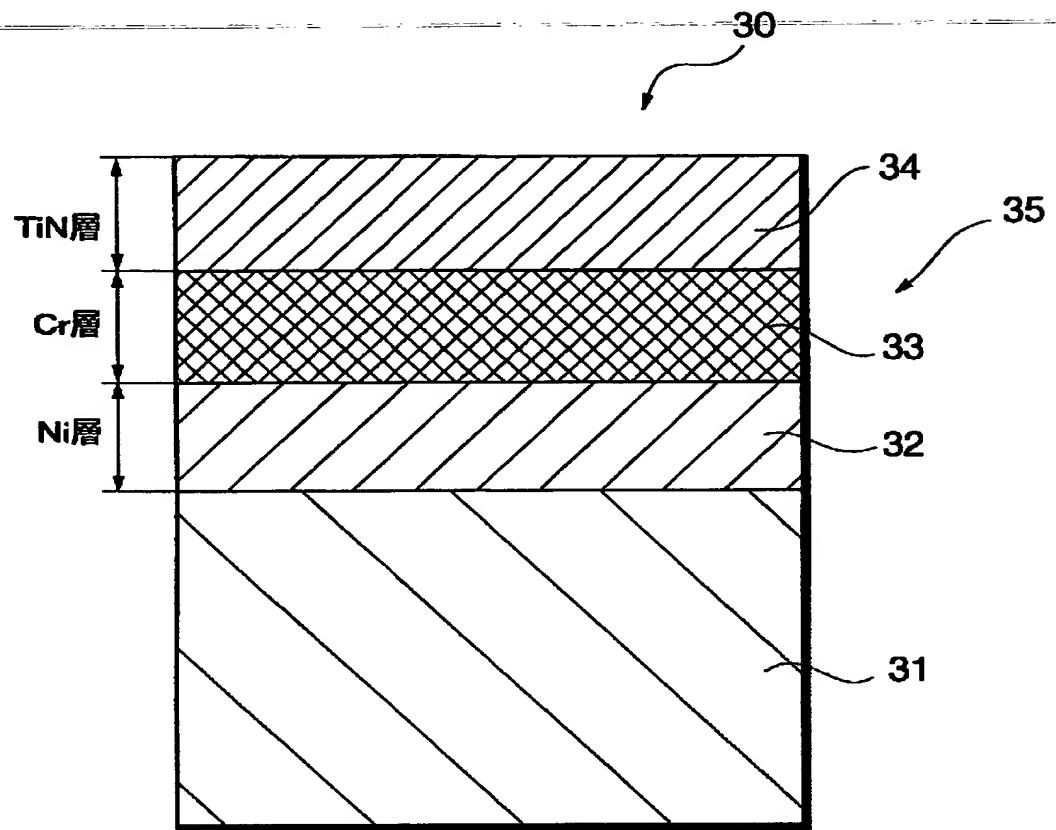


- 30:セパレータ
- 31:セパレータ基材
- 34:低電気抵抗性層
- 35:コーティング層
- 36:耐剥離および耐食性層

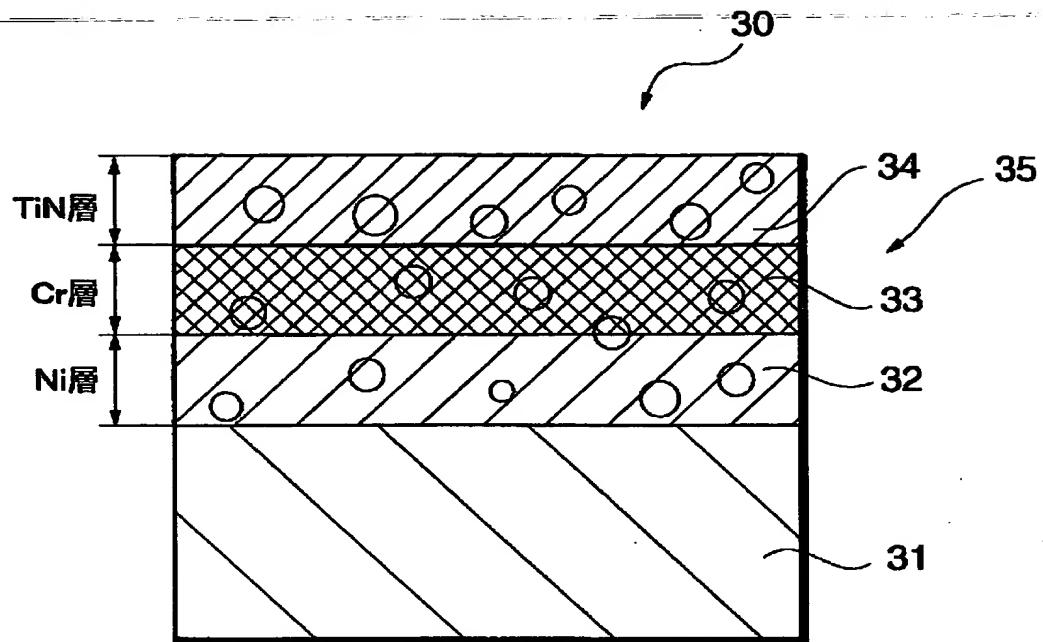
【図3】



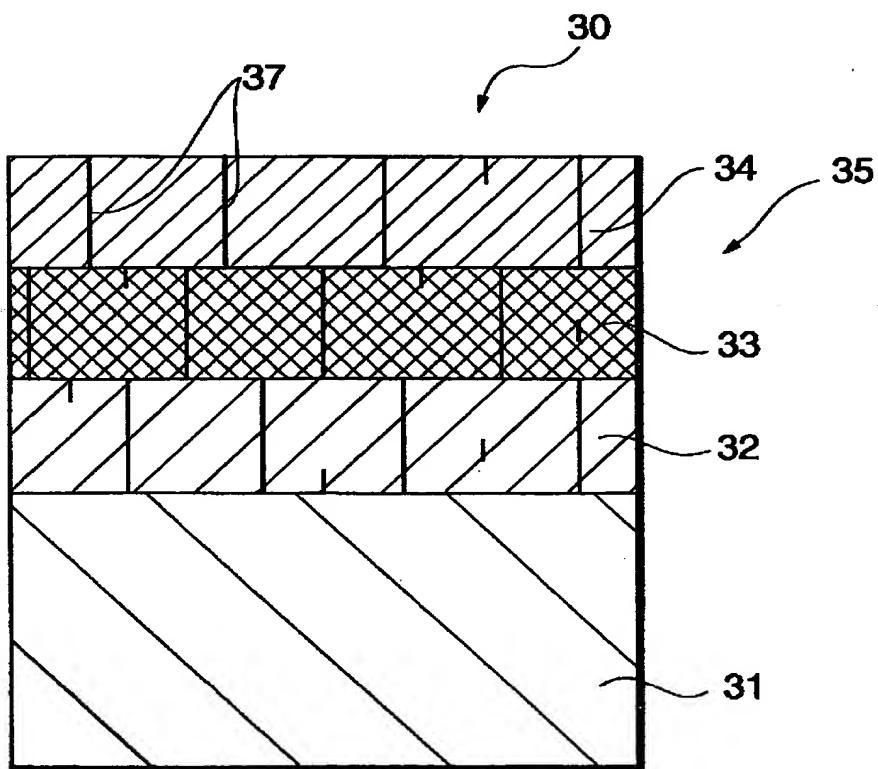
【図4】



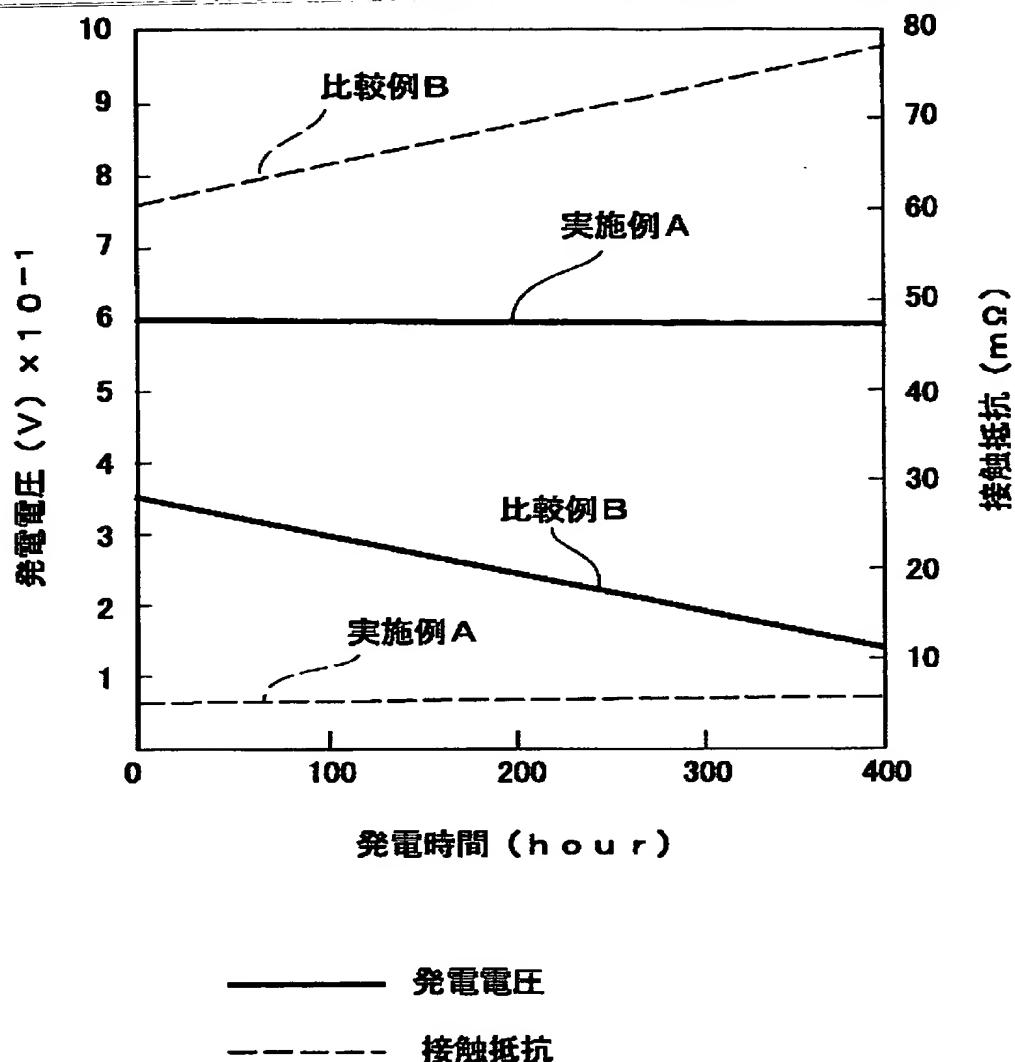
【図5】



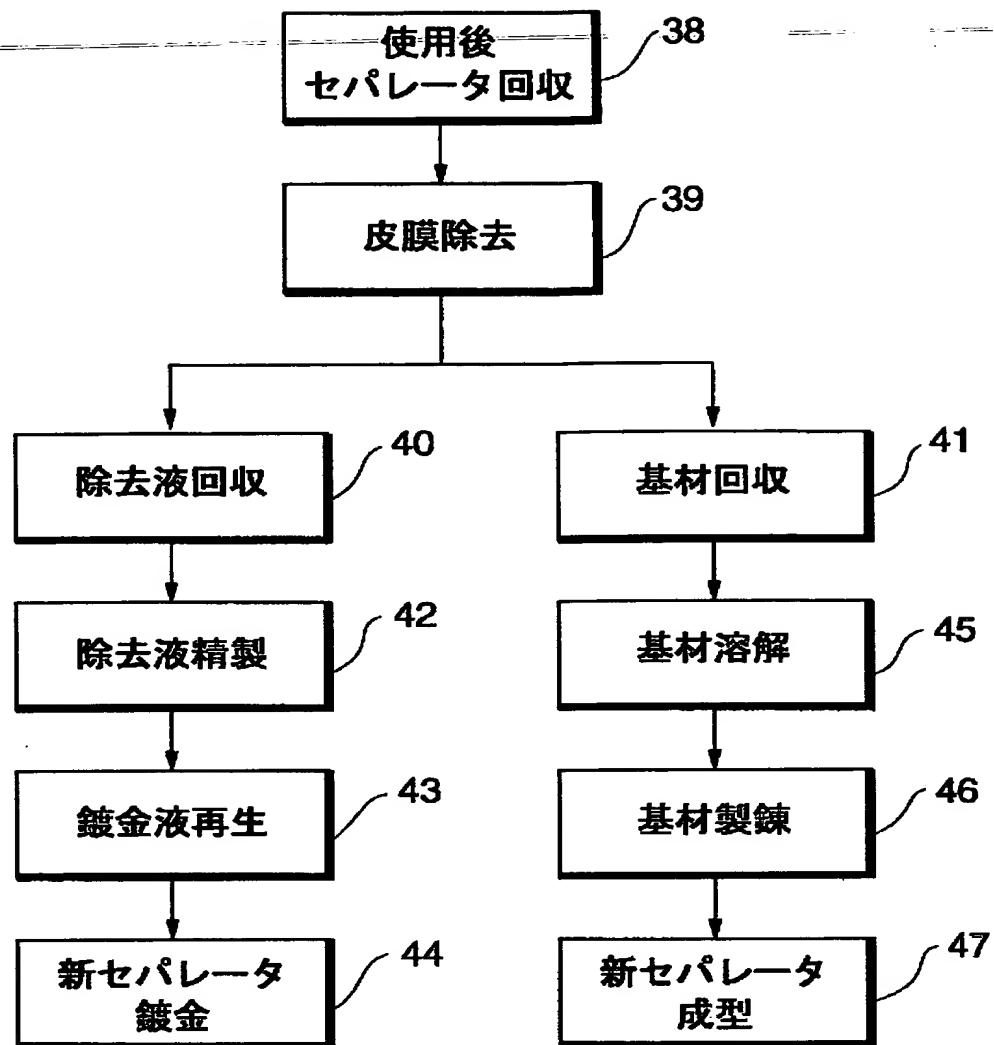
【図6】



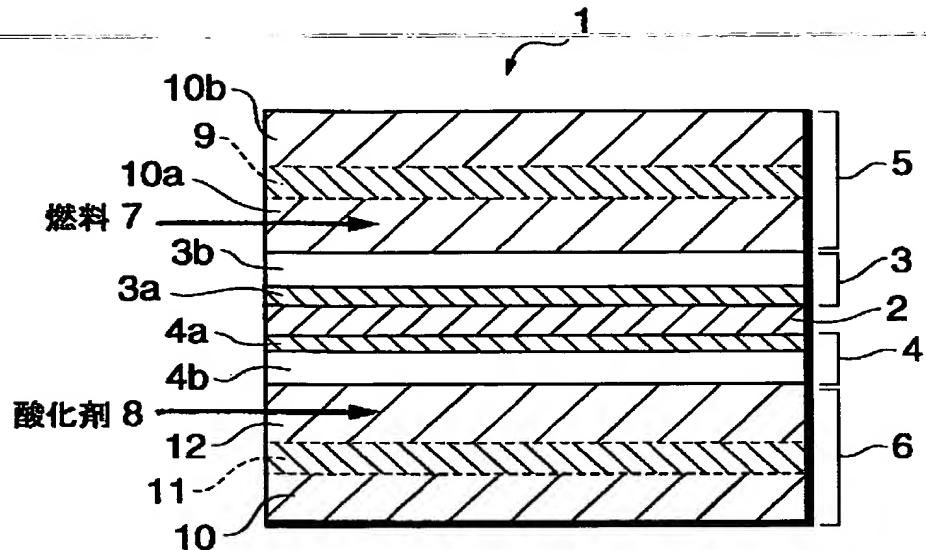
【図7】



【図8】



【図9】



1:単電池

2:固体高分子膜

3:アノード電極

4:カソード電極

5,6:セパレータ

7:燃料

8:酸化剤

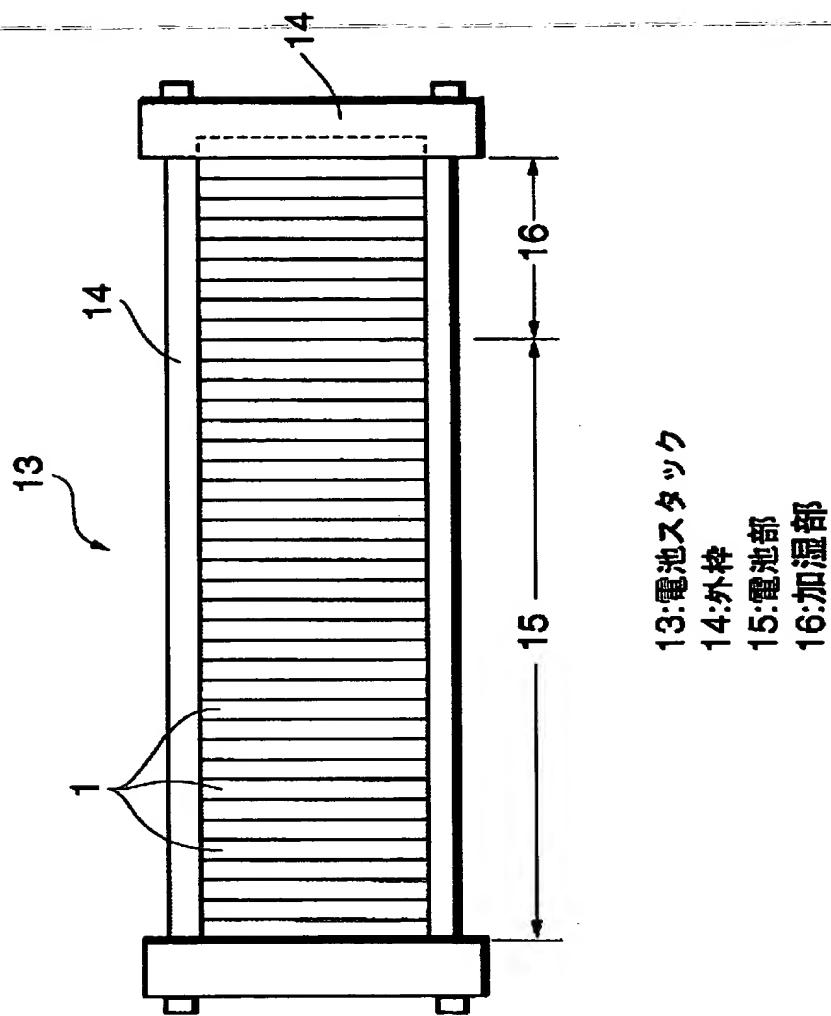
9:セパレータ基材

10a,10b:燃料供給溝

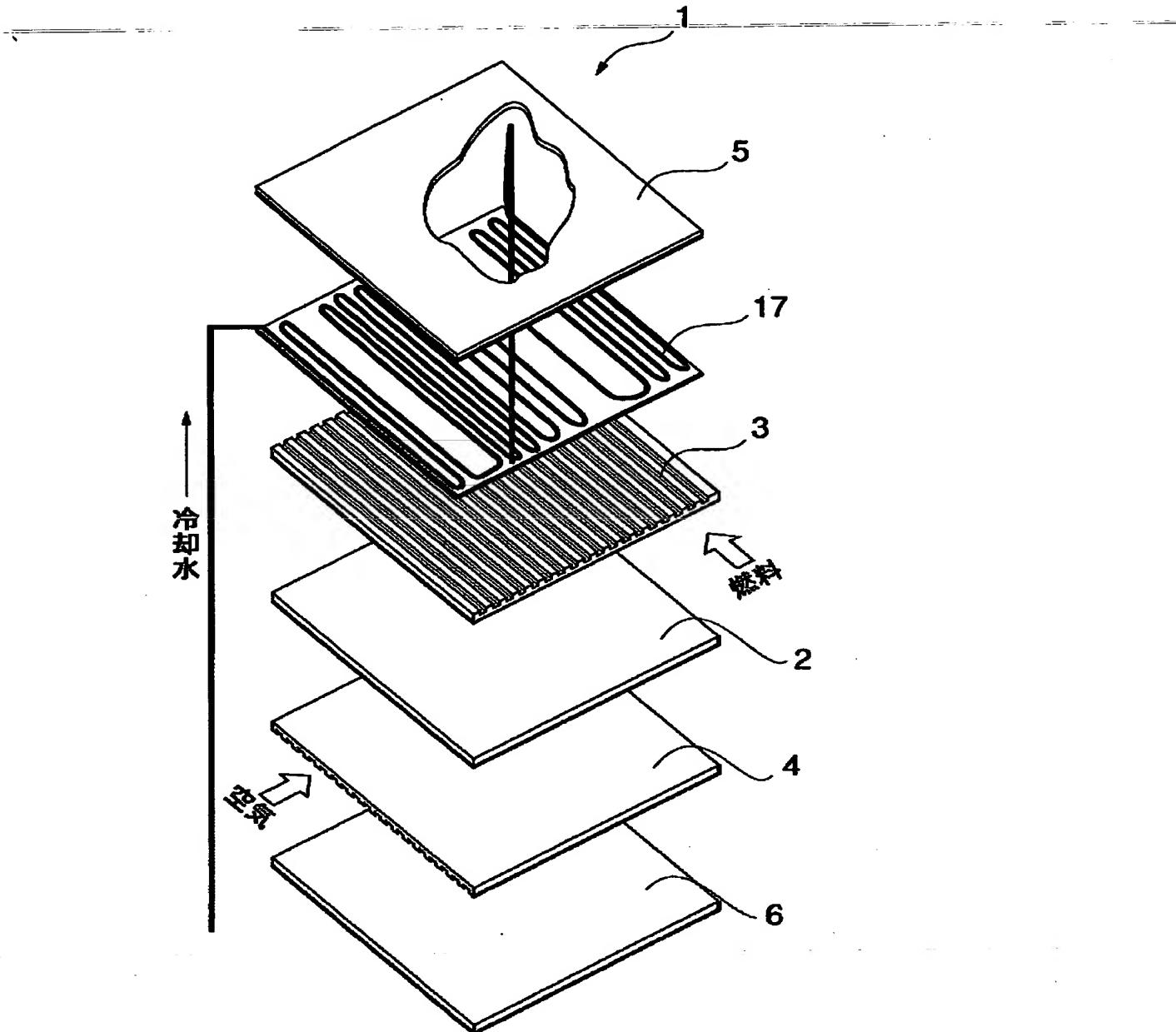
11:セパレータ基材

12:酸化剤供給溝

【図10】

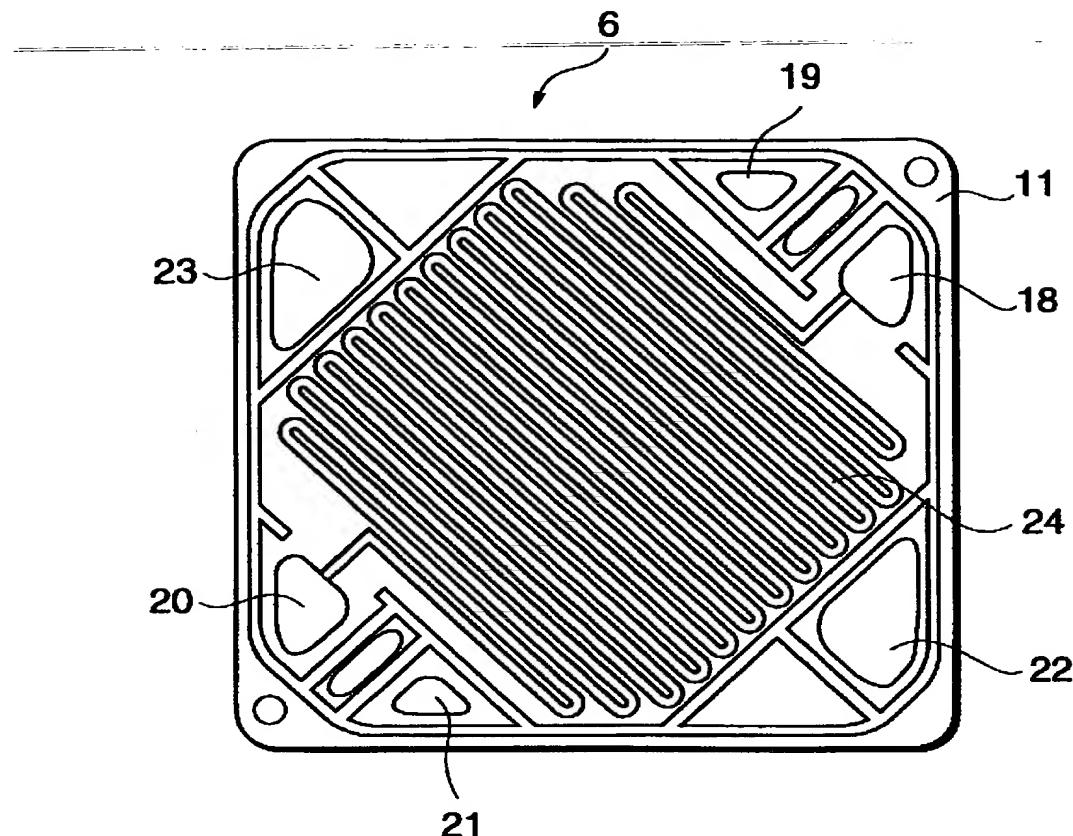


【図11】



- 1:単電池
- 2:固体高分子膜
- 3:アノード電極
- 4:カソード電極
- 5,6:セパレータ
- 17:冷却用セパレータ

【図12】



- 6:セパレータ
- 11:セパレータ基材
- 18:空気導入口
- 19:燃料ガス導入口
- 20:空気排出口
- 21:燃料ガス排出口
- 22:冷却水導入口
- 23:冷却水排出口
- 24:空気溝

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セパレータの耐食性を向上させて、コンパクト化および軽量化を図った固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ、および低コスト化を図ったセパレータの製造方法を得る。

【解決手段】 固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ30は、セパレータ基材31と、このセパレータ基材31上に被覆されるコーティング層35とから構成され、コーティング層35は、低電気抵抗性層34、耐食性層33または耐剥離性層32のうちの2層以上からなる多層構造を有することを特徴とする。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003078
【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
【氏名又は名称】 株式会社東芝
【代理人】 申請人
【識別番号】 100078765
【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2
階 波多野特許事務所内
【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】

【識別番号】 100078802
【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目17番16号 宮田ビル2
階 波多野特許事務所内
【氏名又は名称】 関口 俊三

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

氏 名 株式会社東芝